

①

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-10428

⑬ Int. Cl.³
C 01 G 23/00
C 08 K 3/22

識別記号
CAJ

庁内整理番号
7202-4G
7016-4J

⑭ 公開 昭和55年(1980)1月24日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ 微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法

⑯ 発 明 者 本間一郎

草津市野村町221番地

⑰ 特 願 昭53-82194

⑱ 出 願 人 石原産業株式会社

⑲ 出 願 昭53(1978)7月6日

大阪市西区江戸堀一丁目3番11号

⑳ 発 明 者 高島敬

草津市西浅川2丁目6番1号

明 細 書

発明の名称 微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法

特許請求の範囲

1. 粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、二酸化チタンの粒子はその80%以上が0.01~0.1 μ の範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれSiO₂及びAl₂O₃に換算して1~20重量% (T10:基準)であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物。
2. (イ)チタンの酸性水溶液を加水分解して非凝集チタン酸を得る工程、
(ロ)該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、このスラリーにケイ素及び(又は)アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和して、SiO₂及びAl₂O₃に換算してそれぞれ1~20重量

% (T10:基準)のケイ素及び(又は)アルミニウムの水和酸化物を、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈着させる工程、並びに

(ハ)前記ロの沈着工程の前又は後で、150~700℃の温度で焼成して、該チタン酸を80%以上が0.01~0.1 μ の範囲内の粒径を有する微粉末二酸化チタンにする工程、

を含むことを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物の製造方法。

発明の詳細を説明

本発明は、粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法に関する。

大部分の粒子の大きさが0.1 μ 以下の微細な二酸化チタン粉末が、普通粒径0.15~0.5 μ の顔料用二酸化チタンとは異つた性質を示すことは既に知られている。このものは、例えば樹脂の顔料或は成型物に配合されたとき顔料特性を示さずに可視光線を透過させるので、それらに透明性

を与え、他の原料、原料の色相に影響もない一方、紫外線を透過して紫外線によつて紫色、黄変する物質を保護する。

しかしながら、このような微細な二酸化チタン粉末は、製造が容易でなく、また分散媒樹脂との混和時の分散性や製品中で分散媒樹脂を酸化、劣化させる性質などに問題があり、工業的に容易に安定な製造ができる改良品の出現が望まれている。

本発明は、実質的に $0.01 \sim 0.1 \mu$ の範囲内の大きさの微細な二酸化チタンの粒子表面をケイ素及び（又は）アルミニウムの酸化物で処理した新規な二酸化チタン組成物、及びチタンの酸性水溶液を加水分解して得られるチタン酸の非凝集沈澱物を低温焼成及び表面処理する製造方法に係る。

本発明の組成物は、粒子表面に前記酸化物を存在させないものと比べて、樹脂中に分散、含有させたときの透明性や紫外線遮蔽性において勝るとも劣らず、その上一層優れた分散性を有

- 3 -

及び Al_2O_3 に換算してそれぞれ $1 \sim 20$ 重量%（ TiO_2 基準）のケイ素及び（又は）アルミニウムの水和酸化物を、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈着させる工程、並びに

（イ）前原料の沈澱工程の前又は後で、 $150 \sim 700^\circ C$ の温度で焼成して、該チタン酸を 80% 以上が $0.01 \sim 0.1 \mu$ の範囲内の粒径を有する微粉末二酸化チタンにする工程、

を含むことを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物の製造方法である。

本願の第1の発明は、特定の二酸化チタンの粒子表面に特定の酸化物を特定量存在させた二酸化チタン組成物である。

一般に二酸化チタンの結晶形には大別してルチル型とアナターゼ型があるが、本発明組成物においては、ルチル型、アナターゼ型或は両型の混合物のいずれでもよい。二酸化チタンの粒径は、その粒子の 80% 以上、望ましくは実質的に全部が $0.01 \sim 0.1 \mu$ 、更に望ましくは実質的に

- 5 -

特開 昭55-10428(2)

し、かつ分散媒樹脂の劣化を招くことが少ない。また、本発明の製造方法は、例えば固相化チタンの気相加水分解法に比べて工業的実施が非常に容易であり、安定した品質のものを安価に製造することができる。

すなわち、本願の第1の発明は、粒子表面にケイ素及び（又は）アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、該二酸化チタンの粒子はその 80% 以上が $0.01 \sim 0.1 \mu$ の範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれ SiO_2 及び Al_2O_3 に換算して $1 \sim 20$ 重量%（ TiO_2 基準）であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物であり、本願の第2の発明は、

（イ）チタンの酸性水溶液を加水分解して非凝集チタン酸を得る工程、

（ロ）該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、このスラリーにケイ素及び（又は）アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和して、 SiO_2

- 4 -

全部が $0.01 \sim 0.05 \mu$ の範囲内の大きさの微粉末状のものである。可視光線に対する透過性を向上させるためには粒径をできる限り小さくすればよいが、小さくしすぎると二酸化チタンの表面活性が強くなつたり、紫外線をも透過させるようになり好ましくない。一方、紫外線遮蔽性は、紫外線に対する光吸収能と光散乱能に負うが、光散乱能を多くするために粒径を大きくすると可視光線の光散乱能も増大して透明性を損なうことになる。上記の粒径範囲の二酸化チタンは、樹脂等に分散させた場合、充分な透明性及び紫外線遮蔽性を有する。

本発明組成物は前記のように二酸化チタンの粒子表面に特定の酸化物を存在させたものであり、これらの酸化物を連続膜で被覆したものが望ましいが、不連続膜で被覆したものであつてもよく、また表面に付着したものであつてもよい。この特定の酸化物の表面処理はケイ素或はアルミニウム酸化物のそれぞれ単独の場合とケイ素及びアルミニウムの酸化物の場合とがある。

- 6 -

このケイ素及びアルミニウムの酸化物の表面処理の場合、ケイ素酸化物を処理してからアルミニウム酸化物を処理するのがよいが、ケイ素及びアルミニウムの酸化物を混合した、例えばアルミニウムシリケートの処理であつてもよい。またケイ素及びアルミニウム酸化物に加えて、例えばチタン酸化物、亜鉛酸化物などをさらに粒子表面に存在させてもよい。

二酸化チタンの粒子表面に存在させる酸化物は水和酸化物を乾燥又は焼成したものであることから、一部又は全部が水和酸化物である場合を含み、ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量はそれぞれ SiO_2 及び Al_2O_3 に換算して 1~20 重量% (TiO_2 基準)、或ましくは 8~12 重量% (TiO_2 基準) である。この量が前記範囲より少なすぎると、例えばこのものを樹脂等に分散させた場合分散樹脂の着色、劣化を生ずる。またこの量が多すぎると紫外線透過性が低下するので不利である。

本発明組成物は樹脂等に対して普通 5~15 重

- 7 -

量中での気相加水分解法などの方法で製造することができるけれども、本願の第 2 の発明によるのが、粒度分布その他の点から所望のものが工業的にかつ比較的容易に製造できる。すなわち、本願の第 2 の発明は下記の通りである。

本願の第 2 の発明は、安定した品質の粉体末二酸化チタン組成物を安価に、かつ容易に製造する方法である。本製法は液相法によるものであり、この製法で使用するチタンの塩酸性水溶液としては通常の方法で得られるチタンの塩酸性水溶液、チタンの硫酸酸性水溶液などが挙げられ、本製法における工程で得られる非凝集チタン酸は、非凝集メタチタン酸及びオルソチタン酸である。これを得る方法として大別して二通りある。まず一つ目として、チタンの塩酸性水溶液を中和加水分解し、洗浄してオルソチタン酸を得る方法、二つ目として、チタンの硫酸酸性水溶液を加熱加水分解して生成する硫酸沈殿を洗浄、解離して非凝集メタチタン酸を得る方法及び三つ目として、チタンの塩酸性水溶

- 9 -

特開昭55-10428(3)

液 (樹脂等固形分基準)、或ましくは 8~12 重量% (樹脂等固形分基準) を混和して、実質的に透明でかつ紫外線を透過する。混和量が上記範囲より少ない場合は充分な紫外線透過性が得られず、多すぎると透明性を損ねるばかりでなく、その不利を招く。

このように、本発明組成物は樹脂等に分散しやすく、得られた製品は充分な透明性及び紫外線透過性を有し、また分散樹脂は着色、劣化を生じにくい。従つて、本発明組成物を透明な包装材料、塗料、インクなどに配合すると、充分な透明性を保つことができ、また包装材料、塗料、インクなどに着色剤が配合されている場合はその色相に影響を与えることがなく、これらのものを食品、薬品などの包装資材として使用すると、この食品、薬品などの紫外線による鮮度低下、腐敗を防ぐことができる。

本発明組成物は特定の粒径の二酸化チタンを核粒子とするが、このような微粉末二酸化チタンは、公知の方法、例えば四塩化チタンの酸水素

- 8 -

液を加熱加水分解し、洗浄、解離して非凝集メタチタン酸を得る方法がある。

-153-

- 10 -

本製造は、具体的に次のような順序をとることができる。

(A) チタンの酸塩水溶液を中和加水分解する場合、

(1-1) 「中和加水分解工程」→「凝成工程」→「沈降工程」

(1-2) 「中和加水分解工程」→「沈降工程」→「凝成工程」

(B) チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合、

(2-1) 「加熱加水分解工程」→「解離工程」→「凝成工程」→「沈降工程」

(2-2) 「加熱加水分解工程」→「解離工程」→「沈降工程」→「凝成工程」

上記の各工程について、各工程毎に説明する。

「中和加水分解工程」は、チタンの酸性水溶液を中和加水分解して、オルソチタン酸を得る工程である。この中和加水分解は、常法に従ってチタンの酸性水溶液をアンモニアなどのアルカリで中和することにより加水分解が起り、特

-11-

の目的とする酸が未だのものとは得られない。従つてこの場合は次の「解離工程」を必要とする。

このように上記の加熱加水分解による凝集沈降は、解離しにくいものであることが望ましいので、加熱加水分解の条件としては、沈降の生成がなるべく急速にかつ完全に進行する条件が好ましく、例えば、塩基を添加すること、加水分解母液としてのチタン塩水溶液の酸性度を低くすること、反応温度を高くすること、反応速度が小さくなつたとき反応を停止することなどが有効である。

「解離工程」は、凝集沈降（凝集メタチタン酸）を沈降、解離して非凝集メタチタン酸を得る工程である。チタンの硫酸酸性水溶液から得られた凝集沈降の場合、一つの方法として、この凝集沈降を沈降した後スラリー状とし、アンモニア水などのアルカリで中和し、水洗して、内部に挟存している硫酸根を除去し、その後塩酸、硝酸、トリクloride酸などの強塩基性塩基を加えて、pHを3以下、望ましくはpH1～

-13-

特開 昭55-10428(4)

に加熱することなく、短時間で終了する。一般に中和加水分解は、オルソチタン酸以外の着色性不純物の共沈を避けるのが好ましく、そのために還元性条件下で行うのがよい。ここで得られる沈降物を水で洗浄して非凝集沈降を得る。このものをそのまま乾燥すれば実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とすることができる。従つて、チタンの酸性水溶液を中和加水分解する場合は、チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合のように特定の酸を加えて調整せよという「解離工程」が不要である。

「加熱加水分解工程」は、チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する工程である。

この加熱加水分解は、常法に従つて、チタンの酸性水溶液に塩基を添加し、沸点付近の温度（普通110℃付近）に数時間加熱する。ここで得られる凝集沈降は、程度0.01μ程度のメタチタン酸の1次粒子が多数集合した凝集物として得られ、このものをそのまま乾燥すると粒径0.1以上の微粉末の二酸化チタンが生成し、本発明

-12-

1.5にして解離処理を行なう。別の方法として、前記の脱硫酸根処理を行なうことなく、凝集沈降に、硫酸根と反応して不溶性の硫酸を形成すると同時に一側の新を形成するような塩、例えば塩化バリウムを添加して解離処理することもある。

チタンの硫酸酸性水溶液から得られた凝集沈降の場合は、処理して十分に洗浄して共存塩を除去し、pHを3以下、好ましくは1～2.5に調整すれば容易に解離する。

解離処理した後のメタチタン酸は、そのまま乾燥してもよいが、アンモニア水などで一旦中和し、処理、水洗した後乾燥するのがよい。このようにして、実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とすることができる。

「凝成工程」は、後述する「沈降工程」の前又は後に位置する工程であり、非凝集メタチタン酸又はオルソチタン酸を150～700℃、望ましくは250～400℃の温度で凝成して、粒子の90%以上が0.02～0.1μの範囲の大きさの微粉

-14-

-154-

特開昭55-10428(5)

水酸化チタンとする工程である。焼成温度が上記範囲より低い場合は、品質が不安定になったり、残存水分の量が多くなって、例えば樹脂中に分散させ塗膜を形成させた場合にピンホールをつくつたりするなど望ましくない影響を与える。一方、上記範囲より高い温度で焼成すると二酸化チタン粒子同士が固着或は凝結して0.1μ以上の粗大粒子を生じ、本発明の目的とする微粉末二酸化チタンが得られなくなる。このように、本発明においては、焼成前の段階で粒径が0.1μ以下の微粉末のものであつても焼成温度が上記範囲を逸脱すると本願の目的とする効果が得られなくなる。焼成温度が上記範囲の上限付近では、オルソリン酸、メタリン酸或はこれらの塩を焼結防止剤として焼成時に存在させるとよい。

「沈着工程」は、前記工程で得られた非凝集メタチタン酸、オルソチタン酸或はこれらのものがこのまま前記の「焼成工程」を経て得られた二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリー

-15-

液がある。一つの方法は前記と同様に調整した水性スラリーにケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどの酸性の水溶性アルミニウム化合物を加えて中和し、チタン酸或は二酸化チタンの粒子表面に特定量のケイ素及びアルミニウムの水和酸化物或はその複合物を沈着させる。もう一つの方法は、前記と同様に調整した水性スラリーにアルカリなどを加えてpHを2.0前後に調整し、チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、ケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、次に前記したような酸で中和してチタン酸或は二酸化チタン粒子表面に特定量のケイ素の水和酸化物を沈着した後、アルミン酸ナトリウムなどの水溶性アルミニウム化合物を加え、さらに前記したような酸で中和して特定量のアルミニウムの水和酸化物を沈着させる。

本発明の「焼成工程」は、前述の通り「沈着

とし、これらのチタン酸或は二酸化チタンの粒子表面に、ケイ素及び（又は）アルミニウムの水和酸化物を特定量沈着させる工程である。ケイ素の水和酸化物を沈着させる場合、例えば前記チタン酸或は二酸化チタンを100~500g/μl 望ましくは250~400g/μl (TiO₂として)の酸液となるよう水中に分散させて、水性スラリーとし、これにケイ酸ナトリウムなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加えて前記チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸等の酸を加えて中和し、前記チタン酸或は二酸化チタンの粒子表面にケイ素の水和酸化物を沈着させる。アルミニウムの水和酸化物を沈着させる場合は、例えば前記と同様に調整した水性スラリーにアルミン酸ナトリウムさらに必要に応じて分散剤を加えて前記チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後前記の酸で中和し、アルミニウムの水和酸化物を沈着させる。また、ケイ素とアルミニウムとの水和酸化物を沈着させる場合は、普通次の二通りの方

-16-

工程」の後又は後に位置する工程であり、この「焼成工程」が「沈着工程」の前に位置する場合は、沈着処理の後100℃以上の温度で沈着した水和酸化物を乾燥する。またこの「焼成工程」が「沈着工程」の後に位置する場合は、この焼成時に乾燥も行われるので、この乾燥は不要となる。このようにして得られた乾燥品或は焼成品は、公知の仕上げ粉砕方法によつて、仕上げ粉砕される。

次に本発明の実施例を記載する。

実施例1

イルメナイトを硫酸と反応させ、得られる硫酸チタン溶液を加熱加水分解して生成させた硫酸メタチタン酸をTiO₂ 30重量%の水性スラリーとし、このスラリーをアンモニア水でpH7に中和し、その後ろ過、洗浄して硫酸根を除去した。得られたケーキに35%塩酸を加えてpH2.5とし、解膠処理を行つた後、アンモニア水でpH7に中和した。これをろ過、洗浄して110℃で乾燥し、更に400℃で2時間焼成して0.01~0.03μの粒

-18-

-17-

-155-

色の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末 100g を TiO_2 20 重量部の水性スラリーとし、この中に TiO_2 重量基準で SiO_2 として 5 重量部に相当する SiO_2 100g/g 含有ケイ酸ソーダ溶液 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 0.5) 50ml を添加して二酸化チタンを分散させ、クイックミル中で 1 時間攪拌した。その後この分散スラリーに TiO_2 重量基準で Al_2O_3 として 3 重量部に相当する Al_2O_3 50g/g の硫酸アルミニウム溶液 50ml を添加し中和して微粉末の表面に水和酸化物を沈着させ、この微粉末を濾過、洗浄して 110℃ で乾燥し、この乾燥物をサンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は、0.01~0.03μm の粒径のものであつた。この組成物を透明ランカー（ニトロセルローズをトルエンなどの溶剤に溶解させたもの）に TiO_2 として 10 重量部（樹脂等固形分基準）混入し、透明塗料を得た。この塗料をガラス板に 20ミルのドクターブレードで塗布し、乾燥して見かけ上透明な塗膜を形成させた。この塗膜を有する

- 10 -

と同様にして塗膜を有するガラス板の可視光線及び紫外線の透過率を測定したところそれぞれ 25% 及び 0% であつた。この塗膜は実施例 1 と同様の試験の結果、実施例 1 と同様に実質的に着色しなかつた。

実施例 3

実施例 1 と同様にして溶解処理した後、同様に 110℃ で乾燥し、更に 250℃ で 2 時間焼成して 0.01~0.03μm の粒径の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末に水を加えて TiO_2 として 20 重量部の水性スラリーとし、以下実施例 1 と同様にして SiO_2 及び Al_2O_3 をそれぞれ 5 重量部及び 3 重量部を微粉末の表面に沈着させた。その後この微粉末を濾過、洗浄して 110℃ で乾燥し、サンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01~0.02μm の粒径のものであつた。このものを実施例 1 と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 55% 及び 3% であつた。

- 21 -

特開昭55-10428(6)

ガラス板の可視光線 (550nm) 及び紫外線 (250nm) 透過率を島津ダブルビーム分光光度計 UV-200 (島津製作所製) によつて測定した。このそれぞれの値は 27% 及び 0% であつた。ここで使用したガラス板の透過率のそれぞれの値は 65% 及び 15% であつた。この塗膜を有するガラス板を 1 週間放置したところ、この塗膜は実質的に着色しなかつた。

実施例 4

前記の実施例 1 の 400℃ 焼成二酸化チタン 100g を TiO_2 20 重量部の水性スラリーとし、この中に TiO_2 重量基準で SiO_2 として 5 重量部に相当する SiO_2 100g/g 含有ケイ酸ソーダ溶液 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 0.5) 50ml を添加して、二酸化チタンを分散させ、クイックミル中で攪拌した。その後この分散スラリーを 10% の希硫酸で pH 2.0 まで中和した。濾過、洗浄して 110℃ で乾燥した後サンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01~0.03μm の粒径のものであつた。これを実施例 1

- 20 -

また、この塗膜は 1 週間放置しても着色、劣化しなかつた。

実施例 4

実施例 1 と同様にして溶解処理した後中和、濾過、洗浄したものを SiO_2 として 20 重量部の水性スラリーとした。以下実施例 1 と同様にして SiO_2 及び Al_2O_3 をそれぞれ 5 重量部及び 4 重量部をメタチタン微粒子の表面に沈着させた。その後濾過、洗浄して 500℃ で 2 時間焼成し、サンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01~0.02μm の粒径のものであつた。このものを実施例 1 と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 45% 及び 2% であつた。また、この塗膜は 1 週間放置しても着色、劣化しなかつた。

実施例 5

前記実施例 1 の 400℃ 焼成二酸化チタン 100g を TiO_2 20 重量部の水性スラリーとし、この中に TiO_2 重量基準で Al_2O_3 として 5 重量部に相

- 22 -

-156-

特開昭55-10428(7)

手続補正書(自発)

昭和54年5月18日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

- 1 事件の表示 昭和53年特許第88184号
- 2 発明の名称 微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(7550)

住所 大阪市西区江戸堀一丁目5番11号

名称 (036) 石原産業株式会社

取締役社長 石原 健三



4 補正の対象

明細書の全文訂正

5 補正の内容

別紙の通り

当するアルミニウム酸ナトリウム溶液を添加した後、グライツミル中で1時間攪拌粉砕した。このスラリーを10%の希硫酸でpH6.8まで中和して二酸化チタン粒子表面にアルミニウムの水和酸化物を沈着させた。その後ろ過、洗浄し、110℃で乾燥してサンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は、0.01~0.05μmの粒径のものであつた。このものを実験例1と同様にガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ37%及び0%であつた。また、この塗膜は1週間放置しても変色、劣化しなかつた。

特許出願人 石原産業株式会社

-23完-

明 細 書

発明の名称 微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法

特許請求の範囲

- 1 粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、該二酸化チタンの粒子はその80%以上が0.01~0.1μmの範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれSiO₂及びAl₂O₃に換算して1~20重量% (TiO₂基準)であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物。
- 2 (i)チタンの酸性水溶液を加水分解して非凝集チタン酸を得る工程、
(ii)該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、このスラリーにケイ素及び(又は)アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和してSiO₂及びAl₂O₃に換算してそれぞれ1~20重量

% (TiO₂基準)のケイ素及び(又は)アルミニウムの水和酸化物を、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈着させる工程、並びに

前記工程の沈着工程の前又は後で、150~700℃の温度で焼成して、該チタン酸を80%以上が0.01~0.1μmの範囲内の粒径を有する微粉末二酸化チタンにする工程、

を含むことを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法に関する。

大部分の粒子の大きさが0.1μm以下の微細な二酸化チタン粉末が、普通粒径0.15~0.5μmの顔料級二酸化チタンとは異つた性質を示すことは既に知られている。このものは、例えば樹脂の膜或は成型物に配合されるときに可視光線を透過させ、他の顔料、染料の色相に影響しない一方、

- 1 -

-157-

紫外線を透過して紫外線によつて変色、変質する物質を保護する。

しかしながら、このような微細な二酸化チタン粉末は、製造が容易でなく、また分散媒樹脂との混和時の分散性や製品中で分散媒樹脂を酸化、劣化させる性質などに問題があり、工業的に容易に安定な製造ができる改良品の出現が望まれている。

本発明は、実質的に0.01~0.1 μ の範囲内の大きさの微細な二酸化チタンの粒子表面をケイ素及び（又は）アルミニウムの酸化物で処理した新規な二酸化チタン組成物、及びチタンの酸性水溶液を加水分解して得られるチタン酸からそれを製造する方法に係る。

本発明の組成物は、粒子表面に前記酸化物を存在させないものに比べて、樹脂中に分散、含有させたときの透明性及び紫外線遮蔽性において勝るとも劣らず、その上一層優れた分散性を有し、かつ分散媒樹脂の劣化を招くことが少い。また、本発明の製造方法は、例えば四塩化チタ

- 5 -

ニウムを水酸化チタンを、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈着させる工程、並びに

(1)前記(1)の沈着工程の前又は後で、150~700℃の温度で焼成して、該チタン酸を80%以上が0.01~0.1 μ の範囲内の粒径を有する微粉末二酸化チタンにする工程、

を含むことを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物の製造方法である。

本願の第1の発明は、特定の二酸化チタンの粒子表面に特定の酸化物を特定量存在させた二酸化チタン組成物である。

一般に二酸化チタンの結晶形には大別してルチル型とアナターゼ型があるが、本発明組成物においては、ルチル型、アナターゼ型或は両型の混合物のいずれでもよい。二酸化チタンの粒径は、その粒子の80%以上が0.01~0.1 μ 、更に望ましくは0.01~0.05 μ の範囲内の大きさの微粉末状のものである。可視光線に対する透過性を向上させるためには粒径を小さくすればよい

- 5 -

特開昭55-10428(8)

ンの気相加水分解法に比べて工業的実施が非常に容易であり、安定した品質のものを安価に製造することができる。

すなわち、本願の第1の発明は、粒子表面にケイ素及び（又は）アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、該二酸化チタンの粒子はその80%以上が0.01~0.1 μ の範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれ810%及び2220%に換算して1~20重量部（T10%基準）であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物であり、本願の第2の発明は、

(1)チタンの酸性水溶液を加水分解して非凝集チタン酸を得る工程、

(2)該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、このスラリーにケイ素及び（又は）アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和して、810%及び2220%に換算してそれぞれ1~20重量部（T10%基準）のケイ素及び（又は）アル

- 4 -

が、小さくしすぎると二酸化チタンの表面活性が強くなつたり、紫外線をも透過させるようになり好ましくない。一方、紫外線遮蔽性は、紫外線に対する光吸収能と光散乱能に負うが、光散乱能を多くするために粒径を大きくすると可視光線の光散乱能も増大して透明性を損なうことになる。上記の粒径範囲の二酸化チタンは、樹脂等に分散させた場合、充分な透明性及び紫外線遮蔽性を有する。

本発明組成物は前記のように二酸化チタンの粒子表面に特定の酸化物を存在させたものであり、これらの酸化物を連続膜で被覆したものが望ましいが、不連続膜で被覆したものであつてもよく、また表面に付着したものであつてもよい。この特定の酸化物の表面処理はケイ素或はアルミニウム酸化物のそれぞれ単独の場合とケイ素及びアルミニウムの酸化物の場合とがある。このケイ素及びアルミニウムの酸化物の表面処理の場合、ケイ素酸化物を処理してからアルミニウム酸化物を処理するのがよいが、ケイ素及

- 6 -

-158-

びアルミニウムの酸化物を混合した、例えばアルミニウムシリケートの処理であつてもよい。またケイ素及びアルミニウム酸化物に加えて、例えばチタン酸化物、亜鉛酸化物などをさらに粒子表面に存在させてもよい。

二酸化チタンの粒子表面に存在させる酸化物は水和酸化物を乾燥或は焼成したものであることから、一部又は全部が水和酸化物である場合を含み、ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量はそれぞれ810 μ 及び2420 μ に換算して1~20重量% (TiO $_2$ 基準)、望ましくは2~10重量% (TiO $_2$ 基準)である。この量が前記範囲より少ないと、例えばこのものを樹脂等に分散させた場合分散樹脂の着色、劣化を生ずる。またこの量が多すぎると紫外線透過性が低下するので不利である。

本発明組成物は樹脂等に対して普通1~20重量% (樹脂等固形分基準)を混和して、実質的に透明でかつ紫外線を遮蔽する。混和量が上記範囲より少ない場合は充分な紫外線遮蔽性が得

- 7 -

よるのが、粒径分布その他の点から所望のものが工業的にかつ比較的容易に製造できる。すなわち、本願の第2の発明は下記の通りである。

本願の第2の発明は、安定した品質の微細な二酸化チタン組成物を安価に、かつ容易に製造する方法である。本発明は液相法によるものであり、この製造で使用するチタンの酸性水溶液としては通常の方法で得られるチタンの塩酸水溶液、チタンの硫酸水溶液などが挙げられ、本発明における工程で得られる非炭素チタン酸は、非炭素メタチタン酸及びオルソチタン酸である。これを得る方法として大別して三通りある。まず一つ目として、チタンの酸性水溶液を中和加水分解し、洗浄してオルソチタン酸を得る方法、二つ目として、チタンの硫酸酸性水溶液を加熱加水分解して生成する炭素酸を洗浄、焼成して非炭素メタチタン酸を得る方法及び三つ目として、チタンの塩酸水溶液を加熱加水分解し、洗浄、乾燥して非炭素メタチタン酸を得る方法がある。

- 9 -

特開 昭55-10428(9)

られず、多すぎると透明性を損ねるほか種々の不利を招く。

このように、本発明組成物は樹脂等に分散しやすく、得られた製品は充分な透明性及び紫外線遮蔽性を有し、また分散樹脂は着色、劣化発生ににくい。従つて、本発明組成物を透明な包装材料、塗料、インクなどに配合すると、充分な透明性を保つことができ、また包装材料、塗料、インクなどに着色剤が配合されている場合はその色相に影響を与えることがなく、これらのものを食品、薬品などの包装資材として使用すると、この食品、薬品などの紫外線による鮮度低下、変質を防ぐことができる。そのほか絶縁材、粘着剤材料などの用途にも用いることができる。

本発明組成物は特定の粒径の二酸化チタンを核粒子とするが、このような微細な二酸化チタンは、公知の方法、例えば塩化チタンの酸水溶液中での気相加水分解法などの方法で製造することができるけれども、本願の第2の発明に

- 8 -

本製法は、具体的に次のような態様をとることができる。

(1) チタンの酸性水溶液を中和加水分解する場合、

(1-1) 「中和加水分解工程」→「沈降工程」→「沈降工程」

(1-2) 「中和加水分解工程」→「沈降工程」→「焼成工程」

(2) チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合、

(2-1) 「加熱加水分解工程」→「解膠工程」→「焼成工程」→「沈降工程」

(2-2) 「加熱加水分解工程」→「解膠工程」→「沈降工程」→「焼成工程」

上記の態様について、各工程毎に説明する。

「中和加水分解工程」は、チタンの酸性水溶液を中和加水分解して、オルソチタン酸を得る工程である。この中和加水分解は、常法に従つてチタンの酸性水溶液をアンモニアなどのアルカリで中和することにより加水分解が起り、特

- 10 -

特開 昭55-10428(10)

に加熱することなく、短時間で終了する。一般に中和加水分解は、オルソチタン酸以外の着色性不純物の共沈を避けるのが好ましく、そのために還元性条件下で行うのがよい。ここで得られる沈殿物を水で洗浄して非炭素沈殿を得る。このものをそのまま乾燥すれば実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とすることができる。従つて、チタンの酸性水溶液を中和加水分解する場合、チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合のように特定の酸を加えて解離させるという「解離工程」が不要である。

「加熱加水分解工程」は、チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する工程である。

この加熱加水分解は、常法に従つて、チタンの酸性水溶液に塩基を添加し、沸点付近の温度（普通110℃付近）に数時間加熱する。ここで得られる炭素沈殿は、粒径0.01μ程度のメタチタン酸の1次粒子が多数集合した凝集物として得られ、このものをそのまま乾燥すると粒径0.1μ以上の顔料級の二酸化チタンが生成し、本発明

- 11 -

～1.5にして解離処理を行なう。沈殿物をできるだけ除いた後粉末状にして再び同じ状態にすることもできる。別の方法として、前記の炭素凝集物と反応して不溶性の炭酸塩を形成すると同時に一価の酸を形成するような塩、例えば塩化ベリリウムを添加して解離処理することもできる。

チタンの炭酸酸性水溶液から得られた炭素沈殿の場合は、経過して十分に洗浄して共存物を除去し、pH3以下、好ましくは1～1.5に調整すれば容易に解離する。

解離処理した後のメタチタン酸は、そのまま乾燥してもよいが、アンモニア水などで一旦中和し、経過、水洗した後乾燥するのがよい。このようにして、実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とすることができる。

「焼成工程」は、前述する「沈殿工程」の初又は後に位置する工程であり、非炭素メタチタン酸又はオルソチタン酸を、粒子の80%以上が0.01～0.1μの範囲内の大きさの微粉末二酸化チ

- 13 -

の目的とする微粉末状のものは得られない。従つてこの場合は次の「解離工程」を必要とする。

このように上記の加熱加水分解による炭素沈殿は、解離し易いものであることが望ましいので、加熱加水分解の条件としては、沈殿の生成がなるべく急速にかつ完全に進行する条件が好ましく、例えば、塩基を添加すること、加水分解母液としてのチタン塩水溶液の酸性度を低くすること、反応温度を高くすること、反応速度が小さくなつたとき反応を停止することなどが有効である。

「解離処理」は、炭素沈殿（炭素メタチタン酸）を洗浄、解離して非炭素メタチタン酸を得る工程である。チタンの炭酸酸性水溶液から得られた炭素沈殿の場合、一つの方法として、この炭素沈殿を洗浄した後スラリー状とし、アンモニア水などのアルカリで中和し経過、水洗して、内部に残存している炭酸根を除去し、その後炭酸、硝酸、トリクロム酢酸などの炭酸基性一塩基酸を加えて、pH3以下、好ましくはpH1

- 12 -

チンとするために150～700℃の温度で焼成する工程である。焼成温度が低すぎる場合は、品質が不安定になつたり、残存水分の量が多くなつて、例えば樹脂中に分散させ塗膜を形成させた場合にピンホールをつくつたりするをぞ確ましくない影響を与える。一方、高すぎる温度で焼成すると二酸化チタン粒子同志が固着或は焼結して0.1μ以上の粗大粒子を生じ、本発明の目的とする微粉末二酸化チタンが得られなくなる。

「沈着工程」は、前記工程で得られた非炭素メタチタン酸、オルソチタン酸はこれらのものがこのまま前記の「焼成工程」を経て得られた二酸化チタンを水中に分散させて水懸スラリーとし、これらのチタン酸は二酸化チタンの粒子表面に、ケイ素及び（又は）アルミニウムの水和酸化物を特定量沈着させる工程である。ケイ素の水和酸化物を沈着させる場合、例えば前記チタン酸は二酸化チタンを100～800g/ℓ、好ましくは250～400g/ℓ（310gとして）の濃度となるよう水中に分散させて、水懸スラリー

- 14 -

-160-

とし、これにケイ酸ナトリウムなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加えて前記チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸等の酸を加えて中和し、前記チタン酸或は二酸化チタンの粒子表面にケイ素の水和酸化物を沈着させる。アルミニウムの水和酸化物を沈着させる場合は、例えば前記と同様に調製した水性スラリーにアルミン酸ナトリウムさらに必要に応じて分散剤を加えて前記チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後前記の酸で中和し、アルミニウムの水和酸化物を沈着させる。また、ケイ素とアルミニウムとの水和酸化物を沈着させる場合は、普通次の二通りの方法がある。一つの方法は前記と同様に調製した水性スラリーにケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、硫酸アルミニウム、苛性アルミニウムなどの酸性の水溶性アルミニウム化合物を加えて中和し、チタン酸或は二酸化チタンの粒子表面に特定量のケイ素及びアル

- 15 -

実施例 1

イルメナイトを硫酸と反応させ、得られる硫酸チタン溶液を加熱加水分解して生成させた硫酸メタチタン酸を TiO_2 80 重量% の水性スラリーとし、このスラリーをアンモニア水で $\text{pH} 7$ に中和し、その後ろ過、洗浄して硫酸根を除去した。得られたケーキに 55% 塩酸を加えて $\text{pH} 1.5$ とし、攪拌処理を行つた後、アンモニア水で $\text{pH} 9$ に中和、これをろ過、洗浄して 110°C で乾燥した。この乾燥品を 400°C で 2 時間焼成して $0.01 \sim 0.05 \mu$ の粒径の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末 100 g を TiO_2 80 重量% の水性スラリーとし、この中に TiO_2 重量基準で $810 \pm$ として 5 重量% に相当する SiO_2 100 g / \angle 含有ケイ酸ソーダ溶液 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 0.5) 80 g / \angle を添加して二酸化チタンを分散させ、タイクミル中で 1 時間連続式粉砕した。その後この分散スラリーに TiO_2 重量基準で 442.03 として 3 重量% に相当する Al_2O_3 80 g / \angle の硫酸アルミニウム溶液 60 g / \angle を添加し中和して微粉末の表面に水

- 17 -

特開 昭 55-10428(11)

ミニウムの水和酸化物或はその複合物を沈着させる。もう一つの方法は、前記と同様に調製した水性スラリーにアルカリなどを加えて pH を 10 前後に調整し、チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、ケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、次に前記したような酸で中和してチタン酸或は二酸化チタン粒子表面に特定量のケイ素の水和酸化物を沈着した後、アルミン酸ナトリウムなどの水溶性アルミニウム化合物を加え、さらに前記したような酸で中和して特定量のアルミニウムの水和酸化物を沈着させる。

本製法の「焼成工程」は、前述の通り「沈着工程」の前又は後に位置する工程であり、この「焼成工程」が「沈着工程」の前に位置する場合は、沈着処理の後 100°C 以上の温度で沈着した水和酸化物を乾燥する。このようにして得られた乾燥品或は焼成品は、公知の仕上り粉砕方法によつて、仕上り粉砕される。

次に本発明の実施例を記載する。

- 16 -

和酸化物を沈着させ、この微粉末をろ過、洗浄して 110°C で乾燥し、この乾燥物をサンブルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は、 $0.01 \sim 0.05 \mu$ の粒径のものであつた。この組成物を透明ラッカー（ニトロセルロースをトルエンなどの溶剤に溶解させたもの）に TiO_2 として 10 重量%（補顔等固形分基準）混入し、透明塗料を得た。この塗料をガラス板に 10 ミルのドクターブレードで塗布し、乾燥して見かけ上透明な塗膜を形成させた。この塗膜を有するガラス板の可視光線 ($550 \sim 800 \text{ m}\mu$) 及び紫外線 ($320 \sim 400 \text{ m}\mu$) 透過率を島津ダブルビーム分光光度計 UV-200 (島津製作所製) によつて測定した。このそれぞれの値は 27% 及び 0% であつた。ここで使用したガラス板の透過率のそれぞれの値は 85% 及び 15% であつた。また、この塗膜を有するガラス板を 1 週間放置したが塗膜は実質的に変色しなかつた。

実施例 2

前記の実施例 1 の 400°C 焼成二酸化チタン

- 18 -

-161-

100g を TiO_2 20 重量部の水性スラリーとし、この中に TiO_2 重量基準で Bi_2O_3 として 5 重量部に相当する Bi_2O_3 100g/ℓ 含有ケイ酸ソーダ溶液 ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 重量比 0.5) 60 ℓ を添加して、二酸化チタンを分散させ、クイックミル中で湿式粉砕した。その後この分散スラリーを 10% の希硫酸で pH6.0 まで中和した。濾過、洗浄して 110℃ で乾燥した後サンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01 ~ 0.03 μ の粒径のものであつた。これを実施例 1 と同様にして塗膜を形成するガラス板の可視光線及び紫外線の透過率を測定したところそれぞれ 85% 及び 0% であつた。この塗膜は実施例 1 と同様の試験の結果、実施例 1 と同様実質的に変色しなかつた。

実施例 8

前記実施例 1 の 110℃ 乾燥品を 250℃ で 3 時間焼成して 0.01 ~ 0.02 μ の粒径の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末に水を加えて TiO_2 として 20 重量

- 19 -

部を TiO_2 20 重量部の水性スラリーとし、この中に TiO_2 重量基準で Al_2O_3 として 5 重量部に相当するアルミニウム酸ナトリウム溶液を添加した後クイックミル中で 1 時間湿式粉砕した。このスラリーを 20% の希硫酸で pH6.8 まで中和して二酸化チタン粒子表面にアルミニウムの水和酸化物を沈着させた。その後濾過、洗浄し、110℃ で乾燥してサンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01 ~ 0.03 μ の粒径のものであつた。このものを実施例 1 と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 45% 及び 2% であつた。また、この塗膜は 1 週間放置しても変色、劣化しなかつた。

実施例 9

前記実施例 1 の 400℃ 焼成二酸化チタン 100 g を TiO_2 20 重量部の水性スラリーとし、この中に TiO_2 重量基準で Al_2O_3 として 5 重量部に相当するアルミニウム酸ナトリウム溶液を添加した後クイックミル中で 1 時間湿式粉砕した。このスラリーを 20% の希硫酸で pH6.8 まで中和して二酸化チタン粒子表面にアルミニウムの水和酸化物を沈着させた。その後濾過、洗浄し、110℃ で乾燥してサンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01 ~ 0.03 μ の粒径のものであつた。このものを実施例 1 と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 37% 及び 0% であつた。また、この塗膜は 1 週間放

- 21 -

置の水性スラリーとし、以下実施例 1 と同様にして Bi_2O_3 及び Al_2O_3 のそれぞれ 5 重量部及び 3 重量部を微粉末の表面に沈着させた。その後この微粉末を濾過、洗浄して 110℃ で乾燥し、サンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01 ~ 0.03 μ の粒径のものであつた。このものを実施例 1 と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 65% 及び 3% であつた。また、この塗膜は 1 週間放置しても変色、劣化しなかつた。

実施例 4

実施例 1 と同様にして焼成処理した後中和、濾過、洗浄したものを TiO_2 として 20 重量部の水性スラリーとした。以下実施例 1 と同様にして Bi_2O_3 及び Al_2O_3 のそれぞれ 8 重量部及び 4 重量部を二酸化チタン粒子の表面に沈着させた。その後濾過、洗浄して 800℃ で 2 時間焼成し、サンプルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01 ~ 0.02 μ の粒径のものであ

- 20 -

置しても変色、劣化しなかつた。

実施例 6

実施例 1 の 110℃ 乾燥品を 635℃ で 1 時間焼成して 0.02 ~ 0.05 μ の粒径の微粉末二酸化チタンを得た。以下実施例 1 と同様にして Bi_2O_3 及び Al_2O_3 のそれぞれ 1 重量部及び 4 重量部を微粉末粒子表面に沈着させ、洗浄、乾燥、粉砕した。

得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.03 ~ 0.05 μ の粒径のものであつた。このものを実施例 1 の場合と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 35% 及び 0% であつた。この塗膜は 1 カ月放置しても変色、劣化しなかつた。

特許出願人 石原産業株式会社

昭 59 10. 3 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 53 年特許願第 82194 号（特開昭
55-10428 号 昭和 55 年 1 月 24 日
発行 公開特許公報 55-105 号掲載）につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3（1）

Inventor	識別記号	庁内整理番号
C01G 23/00		6977-4C
// C08K 3/22	CAJ	6081-4J

予 知 補 正 書

昭和59年7月12日

特許庁長官 志 賀 孝 殿

1. 事件の表示 昭和53年特許願第82194号
2. 発明の名称 酸素を二酸化チタン結晶管及びその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
（〒550）
住所 大阪市西区江戸堀一丁目3番22号
名称 （035） 石原産業株式会社
取締役社長 イン ハラ ケンゾウ
4. 補正命令の日付 自 発
5. 補正の対象 明細書の発明の具体的な説明の欄
6. 補正の内容 昭和54年5月10日付提出の全文訂正明細
書12頁下から2行目の「強度特性」と「信頼性」
と訂正する。

以 上

方 式 表

